

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-86808

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月30日

(51) Int.Cl.⁸ 識別記号

H 0 1 M 2/02

B 3 2 B 27/32

H 0 1 M 6/16

// B 3 2 B 15/08

1 0 1

1 0 3

F I

H 0 1 M 2/02

B 3 2 B 27/32

H 0 1 M 6/16

B 3 2 B 15/08

K

1 0 1

C

1 0 3 Z

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-4663

(22) 出願日 平成10年(1998) 1月13日

(31) 優先権主張番号 特願平9-189344

(32) 優先日 平 9 (1997) 7 月15日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番33号

(72) 発明者 福田 豊

栃木県鹿沼市さつき町 3 番 3 号 住友電気
工業株式会社関東製作所内

(72) 発明者 田中 啓一

栃木県鹿沼市さつき町 3 番 3 号 住友電気
工業株式会社関東製作所内

(72) 発明者 花房 幸司

栃木県鹿沼市さつき町 3 番 3 号 住友電気
工業株式会社関東製作所内

(74) 代理人 弁理士 上代 哲司 (外 2 名)

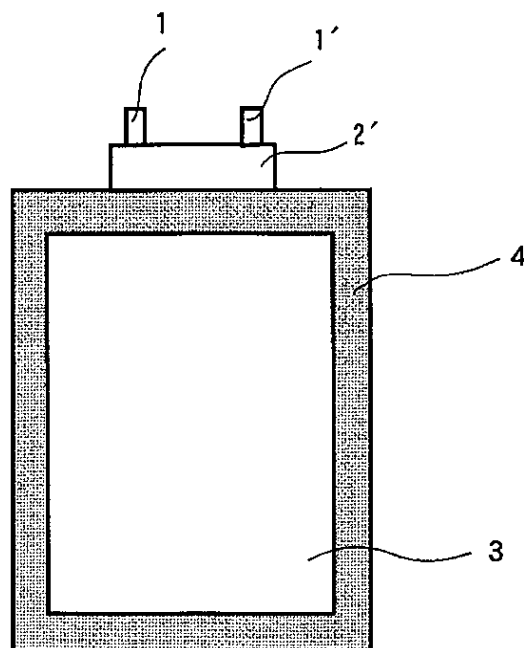
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質電池用封入袋

(57) 【要約】

【課題】 正極、負極、電解液等を封入する構造であって、正極と負極のリード線を夫々外部に取り出す構造を有し、かつ、これらのリード線をも封入する構造であって、長期の使用でも密封信頼性を保つことができる非水電解質電池用封入袋を得ることを目的とする。

【解決手段】 封入袋のプラスチック層に、酸変成ポリエチレン、または、酸変成ポリプロピレン、または、アイオノマーを使用し、好ましくは、これに水の透過防止機能と、酸の透過防止機能との両方を持たせたことを特徴とする非水電解質電池用封入袋。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極、負極、電解液等が封入袋に封入され、正極と負極のリードを夫々外部に取り出す構造の非水電解質電池用であって、金属層と1層もしくは多層からなるプラスチック層の貼り合わせシートで構成され、金属層の電解液側の面に貼り合わされたプラスチック層が酸変成ポリエチレン、または酸変成ポリプロピレン、または、アイオノマーを主体とする組成物から成り、金属層とプラスチック層とが熱ラミネートにより直接貼り合わされていることを特徴とする非水電解質電池用封入袋。

【請求項2】 プラスチック層に酸の透過防止機能と、水の透過防止機能との両方を持たせることを特徴とする請求項1に記載の非水電解質電池用封入袋。

【請求項3】 酸及び水の透過防止機能を持たせる手段として、多層のプラスチック層を用い、その内の1層に酸透過防止機能を持たせ、別の1層に水透過防止機能を持たせたことを特徴とする請求項2記載の非水電解質電池用封入袋。

【請求項4】 酸及び水の透過防止機能を持たせる手段として、1層もしくは多層のプラスチック層を用い、その内の1層に酸透過防止機能と水透過防止機能の両方を持たせたことを特徴とする請求項2記載の非水電解質電池用封入袋。

【請求項5】 酸の透過防止機能を持つ層として熱可塑性樹脂100重量部に対して100重量部以下のカルボン酸金属塩、或いは金属酸化物を配合した樹脂層を、水の透過防止機能を持つ層として、熱可塑性樹脂100重量部に対して100重量部以下の焼成して結晶水を除去したハイドロタルサイト類や硫酸マグネシウムの群より選ばれる1種或いは数種の混合物を配合した樹脂層を含有せしめることを特徴とする請求項3に記載の非水電解質電池用封入袋。

【請求項6】 酸の透過防止機能と水透過防止機能とを持つ層として熱可塑性樹脂100重量部に対して100重量部以下のカルボン酸金属塩、或いは金属酸化物と、100重量部以下の焼成して結晶水を除去した、ハイドロタルサイト類や硫酸マグネシウムの群より選ばれる1種或いは数種の混合物を配合した樹脂層を含有せしめることを特徴とする請求項4に記載の非水電解質電池用封入袋。

【請求項7】 カルボン酸金属塩或いは金属酸化物が炭酸カルシウム、酸化マグネシウム、ハイドロタルサイト類の群より選ばれる1種または数種の混合物であることを特徴とする請求項5または請求項6に記載の非水電解質電池用封入袋。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子機器の電源等に使用される非水電解質電池用封入袋に関するものである。

より詳細には、正極、負極、電解液を封入し、正極と負極のリード線を夫々外部に取り出す構造を有し、かつ、電解液の密封についての信頼性が高い構造を有することを特徴とする非水電解質電池用封入袋に関するものである。

【0002】

【従来の技術】電子機器の小型化と共に電源としての電池の小型化、軽量化への要求が強まっている。一方、電池に対する高エネルギー密度化、高エネルギー効率化も求められており、Liイオン電池などの2次電池への期待が高まっている。こうした要求に対して、例えば、特開昭61-240564号に見られるごとく、耐酸性を有する熱可塑性樹脂からなる袋に極板群を挿入し、この極板群を多数個、フィルム状、シート状またはチューブ状合成樹脂からなる袋状外装体で包み込んで密閉型鉛蓄電池とする試みが提案されている。また、特開平3-62447号や特開昭57-115820号に見られるように封入袋のシートに、プラスチックフィルムの間に金属層を挟んだ構造として密封性を向上する試みもある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】金属層を設けることで密封性は大幅に向上するが、シール部分からの水分の侵入を完全に防ぐことは出来ない。水分が侵入すると、電解液と反応しフッ酸を生成するが、このフッ酸がプラスチックフィルム層を透過して金属層を腐食するか或いは金属層とプラスチック層間で剥離を発生させることがある。この剥離は金属層とプラスチック層との接着のために、アンカーコート材としてウレタン系等の接着剤を使用していたことにも原因があった。本発明は、この水分の侵入を極力防止し、かつ、たとえ水分が侵入しフッ酸が生成したとしても、金属層を腐食すること、或いは金属層とプラスチックフィルム層間で剥離を発生させることのない非水電解質電池用封入袋を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上述の目的を達成すべく鋭意検討した結果、プラスチックとして、酸変成ポリエチレン、または、酸変成ポリプロピレン、または、アイオノマーを使用して、金属層と熱ラミネートにより直接接着させた金属とプラスチックとの貼り合わせシートを作成し、このプラスチック面を電解液側にして電池の封入袋とすれば前述の目的が達成出来ることを見出した。更に、好ましくは、プラスチック層に水の透過防止機能と酸の透過防止機能とを持たせることにより、水分の侵入防止機能を格段と向上させることができ、かつ、たとえ水分が侵入し、フッ酸が生成したとしても、金属層を腐食することがなく、また、金属層とプラスチックフィルム層間で剥離を発生させることがないことを見いだした。

【0005】以下、本発明を図を用いて詳細に説明す

る。電極、電解質、隔膜等が封入袋に挿入されたタイプの電池に於いては、図3に示す如く、直接接合する封入袋の内側の最内層のヒートシール層10が融着されることにより封入袋が作製されている。そして、模倣的に図2に示した如くに、封入袋に正極、負極、隔膜、電解液が収納され、又、図4に示す如く、封入袋とリード線は封入袋のヒートシール層10とリード線の絶縁体2が融着されることにより一体化され、リード線が外部に取り出されており、封入袋内部に於いてリード線が正、負極の極板にそれぞれ接続されている。リード線と電極とは、あらかじめ接続され、封入袋に封入される。

【0006】正極、負極極板は、集電体と呼ばれる金属箔やエキスパンテッドメタル等の金属基材上に活物質層が形成された構造を有する。リード線と正極、負極極板の接続方法については特に限定されないが、この極板の金属基材とリード線の導体とをスポット溶接や、超音波溶接等で接続する方法が好ましく利用できる。

【0007】このリード線導体の材質には、正極接続用には、非常に高い電位がかかるために、高電位で溶解しない材質のものが望ましい。そのためにアルミニウム、またはチタン、あるいはこれらの金属の合金が好ましく利用できる。負極接続用には過充電でリチウムが析出したり、過放電では、電位が高くなることからリチウムが析出した場合形状が変化しにくい、即ちリチウムと合金を形成しにくく、比較的高電位で溶解しにくい材質のものが好ましい。以上の観点から、導体の材質にはニッケルまたは銅、あるいはこれらの金属の合金が好ましく利用できる。

【0008】導体の形状については、丸型や平角導体の単線が好ましく利用できるが、丸型の場合、電池容量が大きい場合には、丸型の直径が大きくなるため、封入袋の最内層のヒートシール層10の間にはさまれるリード線の厚みが大きくなるために、リード線の最外層の絶縁体2と封入袋の最内層のヒートシール層10との融着部に間隙が生じやすくなり、リード線と封入袋の融着部での密閉の信頼性が低くなる問題がある。それに対して平角導体を利用した場合には、電池容量増加に対しても導体の厚みを大きくせずに幅を大きくすることで断面積をかせぐことができるため、封入袋の最内層のヒートシール層10との間にはさまれたリード線の絶縁体2との融着部の密閉に対する信頼性の低下は起こらない。更にFPC（フレキシブルプリント基板）等を利用した外部回路や、電極極板との接続においても平角導体の方が接触面積が大きく、スポット溶接や超音波溶接により、より信頼性の高い接続を行うことが可能となる。

【0009】電解質には、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフランなどの有機溶媒にLiClO₄、LiBF₄、LiPF₆、LiAsF₆等の非水電

解液やリチウムイオン伝導性の固体電解質などが利用できる。

【0010】封入袋は、アルミ箔等の金属箔や金属蒸着層がサンドイッチ状に挿入されたプラスチックとの貼り合わせ材料を用いるものが好ましく、少なくとも内側のプラスチックは電解質に溶解しないことが必要である。

【0011】本発明の重要な特徴は、この封入袋を構成するプラスチック層の材料にある。封入袋の構成の一例として、アルミ箔の外面にPETフィルムを貼り合わせ、内面にポリエチレンなどの熱可塑性樹脂を貼り合わせたものを挙げることができる。外面のPETはアルミを外傷から保護するために設けられており、内面のポリエチレンはヒートシールを行うために設けている。このような従来考案されていた材料を用いた場合、ヒートシールをしていても長時間保存しているうちに徐々に水分が侵入し、その水が袋内に封入している電解液と反応してフッ酸を生成する。このフッ酸はポリエチレン等を透過し、アルミとポリエチレンの接着界面を剥離させてしまうという問題があり、このような袋タイプの電池容器が実用化されない要因の一つとなっていた。本発明の発明者らは、この問題を解決するために封入袋を構成するプラスチック層に酸変成ポリエチレン、または、酸変成ポリプロピレン、または、アイオノマーを使用して、接着剤なしで金属層と熱ラミネートにより直接接続させることを思いついた。更にプラスチック層に水分の透過防止機能および酸の透過防止機能を持たせることが好ましいことも見出した。

【0012】プラスチック層に水分の透過防止機能を持たせるために、プラスチック層として使用する樹脂に、焼成して結晶水を除去したハイドロタルサイト類や硫酸マグネシウムの群より選ばれた1種或いは数種の無機充填剤を混合したものを使用することができる。

【0013】プラスチック層に酸の透過防止機能を持たせるために、プラスチック層として使用する樹脂にカルボン酸金属塩、あるいは金属酸化物を混合したものを使用することができる。カルボン酸金属塩、金属酸化物としては炭酸カルシウム、酸化マグネシウム、ハイドロタルサイト類、ステアリン酸カルシウム等が好ましいが、その他ポリ塩化ビニル用の安定剤等も効果的である。

【0014】水の透過防止機能と酸の透過防止機能との両方の機能を持たせることは、一つのプラスチック層に両方の機能を持たせることによって出来るし、水の透過防止機能をもったプラスチック層と酸の透過防止機能をもったプラスチック層とを貼り合わせることも出来る。

【0015】本願のプラスチック層のための樹脂としては、電解液に侵されにくいポリエチレンの酸変成物、ポリプロピレンの酸変成物、アイオノマー等が好ましいが、電解液に侵される材料であってもその内面に電解液に侵されにくい樹脂層を設ける構成とすれば使用するこ

10

20

30

40

50

とができる。

【0016】

【実施例】以下に実施例について説明する。まず、LiCoO₂粉末（日本化学工業製）100重量部に、グラファイト10重量部、ポリフッ化ビニリデン10重量部を混合し、N-メチル-2-ピロリドンに溶解した後、ペースト状にした。次に、このペーストを厚さ20μmのアルミ箔の片面に塗工し、乾燥後、ローラープレスした。このようにして厚さ0.1mm、幅50mm、長さ105mmの極板（5mmは未塗工部）を作製し、正極

とした。
【0017】次に、リン状天然黒鉛粉末100重量部に、ポリフッ化ビニリデン20重量部を混合し、N-メチル-2-ピロリドンに溶解した後、ペースト状にした。このペーストを厚さ20μmの銅箔の両面に塗工し、乾燥後、ローラープレスした。このようにして厚さ0.10mm、幅50mm、長さ105mmの極板（5mmは未塗工部）を作製し、負極とした。

【0018】このようにして得られた正極と負極の間に厚み25μmのポリプロピレンの微、多孔膜の融膜をはさみ、極板の活物質層が塗工されていないアルミ箔（正極）と銅箔（負極）それぞれをリード線の導体部に超音波溶接により接続し、図2に示す如く封入袋に挿入した後、8ccの電解液を注入し、減圧含浸した後、リード線を封入袋の間に挟み込み、封入袋の内層とリード線の外側の絶縁体を200℃、5秒の条件でシール機により熱融着（シール幅：10mm）し試験電池とした。電解液としては、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを1：1の体積比率で混合し、六フッ化リン酸リチウムを1moll／リットルとなるように溶解したものを*

*使用した。

【0019】なお、封入袋の作製方法は次の通り。すなわち、表1に示す構成のシートを矩形状（70mm×135mm）に切断し、その2枚をPET面を外側に向けて向かい合わせ、矩形の周辺3辺を3mm巾でヒートシールして封入袋を得た。

【0020】また夫々のシートは、以下のようにして作製した。まず、PETフィルムとアルミ箔をウレタン系接着剤を介して貼り合わせたフィルムのアルミ箔面上に20μmの酸変成LDPEを押し出しコーティング後、熱ラミネートにより直接貼り合わせて全てに共通のシートを得た。次いで、得られたシートに各種ヒートシール層フィルムを熱ラミネートによって貼り合わせた。

【0021】ヒートシール層フィルムは、ロール混合により得られた表2に示す各種の樹脂混合物をTダイ押出機により所定の厚さのフィルム状に成型して作製した。

【0022】

【表1】

封入袋のシート構成

| | |
|----------|--------|
| PET | (12μm) |
| ウレタン系接着剤 | (5μm) |
| アルミ箔 | (9μm) |
| 酸変成LDPE | (20μm) |
| ヒートシール層Y | (30μm) |
| ヒートシール層Z | (30μm) |

【0023】

【表2】

ヒートシール層の樹脂の組成

| 配合剤 | A | B | C | D | E | F | G | H | I | J | K |
|-------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 酸変成LDPE | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 焼成ハイドロタルサイト | 30 | | | | | | | | | | |
| 硫酸マグネシウム | | 10 | 30 | 100 | 120 | 30 | | | | | |
| 炭酸カルシウム | | | | | | 10 | 10 | | | | |
| 酸化マグネシウム | | | | | | | | 5 | 100 | 120 | |

【0024】表1に示した封入袋の構成において、ヒートシール層Yとヒートシール層Zとを種々に変更した封入袋を用いて試験電池の作製を試みた。ヒートシール層に用いた樹脂の組成を表3に示し、夫々の意図を以下に示す。

【0025】（実施例1） 酸トラップ剤として焼成ハイドロタルサイト30（重量部）を、水分トラップ剤として硫酸マグネシウム（30重量部）を使用。

【0026】（実施例2） 実施例1で酸トラップ剤を※50

※炭酸カルシウム（10部）に変更。

【0027】（実施例3） 実施例1で酸トラップ剤を酸化マグネシウム（5部）に変更。

【0028】（実施例4） 実施例3で酸トラップ剤（酸化マグネシウム）量を100部に変更。

【0029】（実施例5） 実施例2で水分トラップ剤（硫酸マグネシウム）量を10部に変更。

【0030】（実施例6） 実施例2で水分トラップ剤（硫酸マグネシウム）量を100部に変更。

【0031】(実施例7) 焼成ハイドロタルサイト(30部)に水分トラップ剤、酸トラップ剤の両方の役目をさせた。

【0032】(実施例8) 一つの層に水分トラップ剤の硫酸マグネシウム(30部)と酸トラップ剤の炭酸カルシウム(10部)を混合したものを用いた。

【0033】(比較例1) トラップ剤を何も入れなかった。

【0034】(比較例2) 実施例2で水分トラップ剤(硫酸マグネシウム)量を120部に変更。

【0035】(比較例3) 酸トラップ層を設けなかった。

【0036】(比較例4) 水分トラップ層を設けなかった。

【0037】(比較例5) 実施例3で酸トラップ剤(酸化マグネシウム)量を120部に変更。

【0038】(比較例6) PET(12 μ m)/ウレタン系接着剤(5 μ m)/アルミ箔(9 μ m)の貼り合わせフィルムと酸変成LDPE(20 μ m)と実施例7の構成のヒートシール層Y、Zを積層した3層フィルムを準備し、これらのアルミ箔面と酸変成LDPE面をウレタン系のアンカーコート材を介して接着させて封入袋用フィルムを得た。

【0039】

【表3】

試験電池に用いた封入袋のヒートシール層の樹脂の組成

| | ヒートシール層Y | ヒートシール層Z |
|------|----------|----------|
| 実施例1 | C | A |
| 2 | C | G |
| 3 | C | H |
| 4 | C | I |
| 5 | B | G |
| 6 | D | G |
| 7 | A | K |
| 8 | F | K |
| 比較例1 | K | K |
| 2 | E | G |
| 3 | C | K |
| 4 | G | K |
| 5 | C | J |

【0040】比較例2、比較例5は充填剤が多すぎたためか100 μ m以下のフィルム化が出来ず、試験電池の作製は出来なかった。その他実施例1～実施例8及び比較例1、比較例3、比較例4は試験電池を作製することが出来、以下に述べる信頼性テストを実施することが出来た。

【0041】

【発明の効果】本発明の効果を以下の様に、前記の試験電池を用いて信頼性テストを実施して確認した。すなわち、試験電池を60℃、95%RH恒温恒湿槽にいれ、1000時間放置した後、内部の電解液中のフッ酸濃度を測定し、さらに外観状態を確認した。フッ酸濃度0.1m \times 1/リットル水酸化ナトリウム溶液で滴定して測定した。信頼性テストの結果を表4に示す。

【0042】

【表4】

試験電池の信頼性テスト結果

| 評価項目 | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 | 実施例6 | 実施例7 | 実施例8 | 比較例1 | 比較例3 | 比較例4 | 比較例6 |
|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----------|--------|--------|--------|
| 外観変化 | 無し | 無し | 無し | 無し | 無し | 無し | 無し | 無し | アルミ腐食剥離大 | 僅かに剥離有 | 僅かに剥離有 | 僅かに剥離有 |
| フッ酸濃度 | 初期 | 0.004 | 0.004 | 0.004 | 0.004 | 0.004 | 0.004 | 0.004 | 0.004 | 0.004 | 0.004 | 0.004 |
| (wt%) | 耐量後 | 0.006 | 0.007 | 0.007 | 0.007 | 0.007 | 0.008 | 0.008 | 0.007 | 0.035 | 0.008 | 0.008 |

【0043】水分トラップ剤のない封入袋を用いた比較例1、比較例4はフッ酸濃度が激増しており、特に酸トラップ層も設けていない比較例1は封入袋のアルミがフッ酸により腐食およびアルミ-ヒートシール層層間剥離を引き起こしていた。また、比較例4も若干のアルミとヒートシール層の層間剥離が認められ、フッ酸トラップ剤の効果が薄れてきたことを示している。さらにフッ酸トラップ剤を入れていない比較例3についてもアルミ-ヒートシール層層間剥離が認められ、わずかに発生するフッ酸の影響を受けてしまうことが判る。又、比較例6はウレタン系接着剤を使用したため、僅かではあるが剥離が認められた。

【0044】これに対して実施例1～実施例8の封入袋を用いたサンプルは、1000時間経過時点でも外観に影響のたものはない。ただし、フッ酸濃度はわずかに増加しており、100%水分侵入を防ぐことは出来ない。しかしながら、この時、わずかに侵入した水分と電解液が反応して出来たフッ酸を酸トラップ剤が吸着し、封入袋のアルミの腐食、或いはアルミとヒートシール層の層間の剥離を妨げており、電池性能を維持できるという顕著な効果が確認できた。

*【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の封入袋とリード線を用いた非水電解質電池を示す。

【図2】封入袋の内部を模式的に示す。

【図3】封入袋の断面を示す。

【図4】封入袋のヒートシール部の拡大図を示す。

【符号の説明】

1, 1' : リード線の導体

2, 2' : リード線の絶縁

3 : 封入袋

4 : 封入袋のシール部(一例)

5, 5' : 電極

6 : 隔膜

7 : 正極集電体

7' : 負極集電体

8 : 正極の活物質

8' : 負極の活物質

9 : アルミ箔

10 : ヒートシール層

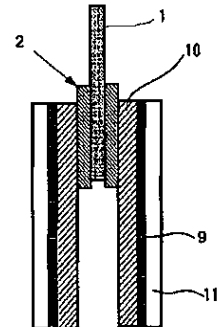
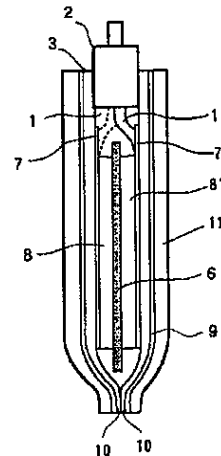
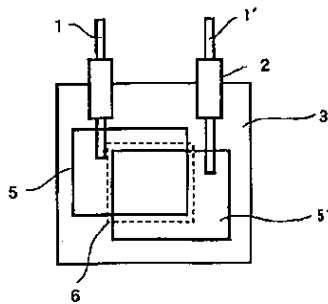
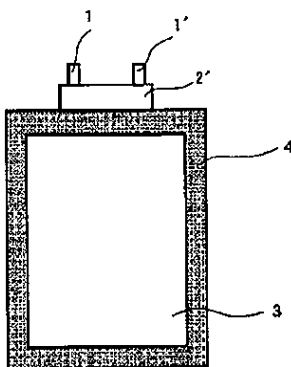
11 : PET層

【図1】

【図2】

【図3】

【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 細川 武広
大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号
住友電気工業株式会社大阪製作所内